

L8 ANSWER 4 OF 6 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT

PAT 1993-2693315 P1993-2693315

DNC C1993-120359

TI Granular cation type water-soluble polymers production - by polymerising di alkyl aminoalkyl (meth)acrylate monomers in aqueous solution in presence of initiators and (bi)carbonate(s).

DC A14 A97 D15

PA (MITU) MITSUBISHI KASEI CORP

CYC 1

PI 05186528 19930727 (199334)* 4p C08F020-34

ADT JP 05186528 A JP 1992-5172 19920114

PRAI JP 1992-5172 19920114

IC ICM C08F020-34

ICS C08F002-44; C08L033-14

AB JP 05186528 A UPAB: 19931119

The process comprises polymerising (A) monomers containing dialkylaminoalkyl (meth)acrylates, their neutral salts or quaternisation prods. in aqueous solution in the presence of (B) polymerisation initiators and (C) carbonates and/or bicarbonates, granulating (D) polymer gels obtnd. in the presence of (E) polyalkylene glycols in amts. of 0.2-10 weight % of (D).

(A) contain below 95 (0-80) mol. % of comonomers (pref. (meth)acrylamide). (B) are used in amts. of 100-5000 (500-1000) ppm of (A). (C) are used in amts. of 0.1-5 (0.5-4) pts. weight per 100 pts. of (A). The polymerisation temperature is controlled to 65-95 deg.C at the maximum (D) granulated in particles having diams. of 0.2-5 mm. (E) is pref. polyethylene glycol (PEG).

USE/ADVANTAGE - The water-soluble polymers are used as treating agents for city drains. They, when dissolved in water and stored in an aqueous solution state, show only small lowering of their viscosities

and

main good aggregation ability.

In an example, 9320g of aqueous solution of quaternisation prod. of 78% dimethyl-aminoethyl acrylate, 610g of desalinated water and 2160g of aqueous solution of 3% of ammonium carbonate were charged to a polymeriser. 0.2 m³ of N₂ was introduced into aqueous solution 1000 ppm of 2,2'-azobis(2-amidonopropane) hydrochloride, 20 ppm of ammonium persulphate and 14ppm of ferrous sulphate were added to the system at 20 deg.C. The monomer was polymerised adiabatically for 2 hrs. The polymerisation temperature reached 80 deg.C (max). The polymer gel was mixed with 6% of PEG, granulated in average particle dia. of 3mm and dried at 80 deg.C for 2 hrs.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-D09; A05-H01B; A09-A; A10-B04; A11-A04; A12-M01; A12-S09;
A12-W11E; D04-A

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-186528

(43) 公開日 平成5年(1993)7月27日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 20/34	MMR	7242-4 J		
2/44	MCQ	7442-4 J		
C 08 L 33/14	L J H	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21) 出願番号	特願平4-5172	(71) 出願人	000005968 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成4年(1992)1月14日	(72) 発明者	藤井 和洋 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化成株式会社黒崎工場内
		(72) 発明者	竹之内 三郎 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化成株式会社黒崎工場内
		(72) 発明者	本田 義秋 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化成株式会社黒崎工場内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 粒状のカチオン系水溶性ポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ジアルキルアミノアルキルアクリレートなどのカチオン系モノマーを水溶液中、炭酸塩および/または重炭酸塩の存在下で重合し、得られたポリマーゲルを、特定量のポリアルキレングリコールの存在下で造粒した粒状のカチオン系水溶性ポリマーの製造方法。

【効果】 本発明の方法により製造される粒状ポリマーは、水に溶解させ水溶液状態で保存しても粘度の低下が少なく、凝集性能が維持される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタアクリレートまたはそれの中和塩もしくは四級化物を含有するモノマーを水溶液中で重合開始剤並びに炭酸塩および/または重炭酸塩の存在下で重合し、次いで、重合によって得られたポリマーゲルを、該ポリマーゲルに対して0.2~10重量%のポリアルキレングリコールの存在下で造粒することを特徴とする粒状のカチオン系水溶性ポリマーの製造方法。

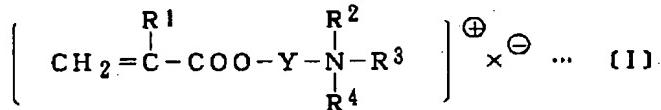
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカチオン系水溶性ポリマーの製法に関するものであり、詳しくは、特に都市下水用処理剤として用いた場合に優れた濾水及び脱水効果を発揮する水溶性ポリマーの製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタアクリレートまたはそれの中和塩もしくは四級化物（以下、これらをDAAと総称する）を含有するモノマー水溶液を重合して得たカチオン系水溶性ポリマーは、例えば、都市下水用処理剤、製紙用薬剤などとして広く利用されている。このカチオン系水溶性ポリマーの製造法として、モノマー水溶液を重合開始剤の存在下、攪拌することなく、静置状態で重合することにより含水ポリマーゲルを得、次いで、これを乾燥する方法が知られている。この方法の場合、含水ポリマーゲルが一体化した塊状物として得られるので、これを細粒化した後、乾燥して製品化する必要がある。ところが、この細粒化乃至それ以降の工程でポリマー粒子が装置や他のポリマー粒子と付着しやすく、細粒化が難しいことが知られている。一方、このポリマー粒子の付着を防止するためにポリアルキレングリコールを添加すればよいことが知られている（特公昭59-*）。



【0008】 (式中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²及びR³は炭素数1~4のアルキル基を示し、R⁴は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~4のヒドロキシ置換アルキル基またはベンジル基を示し、Yは炭素数2~4のアルキレン基またはヒドロキシ置換アルキレン基を示し、X⁻はハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオンまたは炭素数1~8のアルキル基を有するアルキル硫酸イオンを示す) で表される化合物が挙げられる。一般式(I)で表される化合物の具体的な例としては、ジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはジアルキルアミノアルキルメタアクリレートと

50

—240—

*10694号等)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、ポリアルキレングリコールを添加すると製品カチオン系水溶性ポリマーの凝集性能が経時的に劣化することも知られている。

(特開昭60-141726号)。従って、上記細粒化工程の操作性を向上させるためには、水溶性ポリマーとしての性能をある程度、犠牲にする必要があった。

【0004】

10 【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者等はポリアルキレングリコール添加による凝集性能の経時劣化の防止につき鋭意検討した結果、重合時にモノマー水溶液、重合開始剤と共に炭酸塩および/または重炭酸塩を存在させて重合したポリマーを用いると凝集性能の経時劣化を防止できることを見出し本発明に到達した。

20 【0005】 すなわち、本発明の要旨はジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタアクリレートまたはそれの中和塩もしくは四級化物を含有するモノマーの水溶液中で重合開始剤並びに炭酸塩および/または重炭酸塩化合物の存在下で重合し、次いで、重合によって得られたポリマーゲルを、該ポリマーゲルに対して0.2~10重量%のポリアルキレングリコールの存在下で造粒することを特徴とする粒状のカチオン系水溶性ポリマーの製造方法に存する。

【0006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるDAAとしては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレートなどのジアルキルアミノアルキルアクリレート及びジアルキルアミノアルキルメタアクリレート並びに下記一般式(I)

【0007】

【化1】

40 塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、ベンゼンスルホン酸等との中和塩、および、β-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、β-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムプロマイド、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムモノエチルサルフェート、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、β-アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、β-アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムプロマイド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロイル

3

オキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等のジアルキルアミノアルキルアクリレートまたはジアルキルアミノアルキルメタアクリレートの四級化物が挙げられる。

【0009】なお、DAAとの共重合に供されるコモノマーとしては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリロニトリルなどが挙げられるが、好ましくはアクリルアミドまたはメタクリルアミドである。これらのコモノマーの割合は、通常95モル%以下の範囲から選ばれるが、好ましくは0~80モル%の範囲、特に0~50モル%の範囲が好ましい。

【0010】本発明においてDAA含有モノマー水溶液の重合に使用される重合開始剤の例としては、アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4,4'-アゾビス-4-シアノワレリアン酸などのアゾ系化合物、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の過酸化物もしくはこれらの過酸化物と還元剤とを組合せたレドックス系重合開始剤などが挙げられる。これら重合開始剤の使用量は、モノマーに対して、通常100~500ppm、好ましくは500~1000ppmである。この使用量があまり少ないと重合を良好に行うことができず、また、あまり多いと高分子量で粘度の高い水溶性ポリマーを得ることができない。

【0011】炭酸塩および重炭酸塩としてはアンモニウム塩やアルカリ金属の塩が挙げられ、具体的には炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどが例示される。炭酸塩および/または重炭酸塩はモノマー100重量部に対し、通常、0.1~5重量部、好ましくは0.5~4重量部使用される。この使用量が少なすぎると本発明の効果が得られず、多すぎるとポリマーの体積膨張が大きいため、モノマー水溶液の仕込み量を減らす必要があり、生産性が低下し、また、場合によってはポリマー純度低下による性能低下の要因にもなるので好ましくない。

【0012】重合は、通常、DAA含有水溶液に重合開始剤と炭酸塩および/または重炭酸塩を加え、系内を窒素ガスで曝気したのち、密閉容器内で通常1~4時間重合する。重合温度は反応が進行するにつれて反応熱により上昇するので、通常は、重合開始温度やモノマー濃度などを調整することにより、重合温度が最高で65~95℃の範囲になるように制御することが好ましい。具体的には、たとえば、15~60重量%のモノマー水溶液を用い、-5~25℃の温度で重合を開始すればよい。この重合方法により、含水量が85~40重量%（固形分15~60重量%）の一体化した含水ゲル状のポリマー塊状物（以下「ポリマーゲル」という。）が得られる。

【0013】本発明で用いる重合槽としては、通常、合

10

4

成樹脂製又は合成樹脂ライニングを施したもののが望ましく、合成樹脂としては、例えば、四弗化エチレン樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。重合を終えたポリマーゲルを含有する重合槽は通常、重合槽の上下を逆転させ自重により、また、必要に応じて、重合槽内壁とポリマーゲルの間に水あるいは空気を注入するなどの補助操作を行ない、ポリマーゲルを落下させ回収することができる。本発明ではポリマーゲルの落下時間が速く、また、重合槽内壁へのポリマー付着もないで好ましい。

20

【0014】次に、回収されたポリマーゲルを通常、肉挽型スクリュー押出機などを用いて粒径0.2~5mm程度に造粒するが、この造粒工程に先立ちポリアルキレングリコールを添加する。また、造粒機に直接、ポリアルキレングリコールを添加してもよい。ポリアルキレングリコールとしては、通常、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが使用でき、分子量2000~20000のポリエチレングリコールが特に好ましい。

30

【0015】ポリアルキレングリコールの添加量は、ポリマーゲルに対して0.2~10重量%、好ましくは0.5~7重量%であり、特に工業的に好ましい範囲としては1~4重量%である。0.2重量%未満ではポリマー粒子の付着が防止できず、10重量%を超えると純度が低下し、ポリマーの凝集能力が低下するので好ましくない。ポリアルキレングリコールは通常水溶液として添加されるが粉末状で添加してもよい。造粒後は、公知方法に従って、例えば、50~100℃の温度でポリマーの含水量が15重量%以下となるまで熱風乾燥することにより粒状ポリマーが得られる。

40

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、実施例により限定されるものではない。

実施例1, 2

7.8%のジメチルアミノエチルアクリレートの4級化物の水溶液9230gと脱塩水610g及び表-1に示す10%の炭酸塩又は重炭酸塩水溶液2160gを15Lの密閉型重合槽に仕込んだ。窒素ガス0.2m³を水溶液中に吹き込み完全に脱気したのち、液温20℃にて先ず、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩1000ppmを添加し、次いで、過硫酸アンモニウム20ppm及び硫酸第1鉄14ppmを順次、添加混合し、密閉系で放置し、断熱的に重合を行った。この際、重合温度は最高で80℃に達していた。

【0017】2時間後にポリマーゲルを取り出し、該ポリマーゲルに、ポリエチレングリコール（分子量6000）を6%添加して押出造粒機にて平均粒径3mmに造粒し、次いで、粒状物を80℃の熱風により2時間乾燥処理した。得られた粉末ポリマーを1g秤量し、499g

5

6

の水に、3時間攪拌溶解した0.2%ポリマー水溶液について、性能の変化(ポリマー水溶液の粘度変化)を試験した結果を表-1に示す。

【0018】比較例1

実施例1において、炭酸塩を添加しないで、実施例1と同様な方法で重合を行ない、同様にポリエチレングリコールを添加して造粒し、乾燥処理した。得られた粉末ポリマーを0.2%水溶液に溶解して性能の変化を試験した結果を表-1に示す。

*

* 【0019】比較例2

実施例1において、炭酸塩の代わりに、硫酸アンモニウムを使用して実施例1と同様な方法で重合を行ない、同様にポリエチレングリコールを添加して造粒し、乾燥処理した。得られた粉末ポリマーを0.2%水溶液に溶解して性能の変化を試験した結果を表-1に示す。

【0020】

【表1】

表-1

No	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	
添加剤名	炭酸 アンモニウム	重炭酸 アンモニウム	なし	硫酸 アンモニウム	
添加剂量 (%)	3	3	0	3	
PEG添加量 (%)	6	6	6	6	
粘度 (CP)	0 2 4 6 8	150 144 140 136 134	164 150 144 141 140	146 105 39 32 29	138 81 25 18 16

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、ポリアルキレングリコールの添加により発生するポリマー水溶液を調製した場合の粘度低下、すなわち、凝集性能低下が炭酸塩又は重

40 炭酸塩の添加により防止することができる。特に、ポリマー水溶液を保存した場合の粘度低下を大幅に抑制することができるので、実用上極めて好ましいものである。